

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 昭63-103877

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)5月9日

C 04 B 38/04

B-8618-4G

審査請求 有 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 ムライト質多孔体の製造方法

⑯ 特 願 昭61-250428

⑰ 出 願 昭61(1986)10月22日

⑱ 発 明 者	阿 部	久 雄	長崎県東彼杵郡波佐見町井石郷2240	長崎県窯業試験場内
⑱ 発 明 者	関	秀 哉	長崎県東彼杵郡波佐見町井石郷2240	長崎県窯業試験場内
⑱ 発 明 者	福 永	昭 夫	長崎県東彼杵郡波佐見町井石郷2240	長崎県窯業試験場内
⑱ 発 明 者	都 築	宏 一	長崎県東彼杵郡波佐見町井石郷2240	長崎県窯業試験場内
⑱ 発 明 者	武 内	浩 一	長崎県東彼杵郡波佐見町井石郷2240	長崎県窯業試験場内
⑱ 発 明 者	井 関	信 一	長崎県東彼杵郡波佐見町井石郷2240	長崎県窯業試験場内
⑱ 出 願 人	長 崎	県	長崎県長崎市江戸町2番13号	

#### 明 相 要

##### 1. 発明の名称

ムライト質多孔体の製造方法

##### 2. 特許請求の範囲

アルミナ( $Al_2O_3$ )とシリカ( $SiO_2$ )を含む原料に添加物を加えて成形し焼成してムライト( $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ )質多孔体を得る方法において、原料粉体に添加物を加えることにより焼成中に未反応あるいは過剰量のシリカをガラス相に移行させ、かつクリストバライトの生成を抑制し、焼成後にこのガラス相を酸で溶出することによってムライトの針状結晶からなる多孔体を得ることを特徴とするムライト質多孔体の製造方法。

##### 3. 発明の詳細な説明

「産業上の利用分野」

本発明はムライトの針状結晶を主な相組成とするムライト質多孔体の製造方法に関する。

「従来技術」

従来、セラミックス多孔体(ムライト質多孔体を含む。)は、原料の粒度構成を調整して成形時

の空隙率を大きくし、これを初閉空隙の焼結によって粒子の接合を行わせ、多孔体を得る方法や、セラミックスの原料粉体にセルロースや炭素材等の可燃性の空隙形成材を混合して成形し、これを焼成して焼結させると同時に可燃性物質を焼成させて空隙を形成し、多孔体を得る方法等があった(セラミックス, 3, 168[1985])。

「発明が解決しようとする課題点」

しかしこれらの方法では、無定形あるいは球状に近い原料粉体を用いて、粒子間の空隙を利用するために高い空隙率を得ることが困難となり、空隙率は概ね30~50%である。また粒子間を初閉空隙の焼結で接合する場合には、粒子間の接着力が弱く、そのために得られる多孔体自体の強度低下を招き、次に強度を高めるために焼結を進行させると、遂に空隙率は小さくなる等の問題点があった。

「課題点を解決するための手段」

本発明はこれらの点を解決するためになされたものでアルミナとシリカを主成分とする原料を成

形、焼成してムライト質多孔体を得る方法において、原料粉体に添加物を加えて、焼成中に未反応あるいは過剰量のシリカおよび不溶不融物等をガラス相に移行させ、クリストバライトの生成を抑制すると同時に、ムライトの酸化剤として作用させ、焼成後に焼結体中のガラス相を酸で溶出することによってムライトの針状結晶を主な相とするムライト質多孔体を得ることを特徴とする。

アルミナ及びシリカを主成分とする原料としてはカオリン、シリマナイト、燐石や珪石、辰石あるいは酸液アルミニウム、水ガラス等を単独または組合わせて用いるが、焼成してムライトを生成する系であれば天然、人工の区別なく用いることが可能である。

添加物としては金属の酸化物、ハロゲン化物、炭酸塩等を用いるが、出発原料の種類と組合せにより用いる添加物の種類と量は一定ではない。しかし、いずれの添加物の場合にも、その添加の目的はムライトの収率を向上するための酸化剤となるか、または未反応あるいは過剰量のシリカが

クリストバライトに変化することを抑制することにある。すなわち原料中に存在する未反応や過剰量のシリカは、1000℃以上でβ-クリストバライトに変化し、冷却過程の200℃付近でα-クリストバライトに変化するが、この時に大きな体積変化を伴う。この事が原因となって焼結体中にマイクロクラックを形成したり、甚だしくは焼結体自身の破壊を起こす。従って焼成後におけるクリストバライトの残存は極力避けることが必要となり、添加物はこのために有効である。

焼成後の焼結体はムライトの針状結晶とこれを包むガラス相、場合によっては未反応あるいは過剰量のα-アルミナより構成される。この焼結体を所定の濃度と温度に保った酸液中に一定時間浸漬することにより、焼結体中のガラス相を溶出する。溶出後はムライトの針状結晶が3次元的に交錯した多孔体となる。ガラス相の溶出に用いる酸液としてはフッ化水素酸を用いることが多いが、ガラス相の性質によっては他の酸液を用いることも可能である。

#### 「作用」

この方法によって得られるムライト質多孔体は組織の主な構成要素がムライトの針状結晶であるため空隙率が大きく、また3次元的に交錯した構造のため抗折強度も比較的強い。

#### 「実施例」

以下本発明の実施例について説明する。

##### 実施例1

平均粒径1μmのロウ石と試薬1級の水酸化アルミニウムを $Al_2O_3 : SiO_2$ の比で3:2に混合し、この混合物に第1表(後掲)に示す添加物を外割で1%加える。さらに解こう剤としてポリカルボニン酸アンモニウムを外割で0.5%添加し、水分40%のスラリーとした。これをアルミナボールミルで12時間混合し乾燥後、篩し80メッシュのフルイで過粒した。この粉末を300g/cm<sup>2</sup>の圧力で成形し、1400℃で1時間焼成した。この焼結体を溶度70、濃度46%のフッ化水素酸酸液中に8時間浸漬した後、取出してよく水洗し、乾燥してムライト質多孔体を得た。

焼結体を構成する結晶相並びに行われる多孔体の性質は第1表(後掲)の通りである。電子顕微鏡による観察の結果、この方法による多孔体の相孔の大きさは約1μmであった。

本発明の範囲内のNo. 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 10, 11, 12, 14, 15では焼結体中にα-クリストバライトの結晶相を認めないか、認めても極めて微量であり、影響が無視できる。範囲外のNo. 1, 9, 13, 16においてはα-クリストバライトの結晶相を認め、既に焼結体中にマイクロクラックを形成しているため、健全な多孔体は得られない。

##### 実施例2

平均粒径1μmのハロイサイトに第2表(後掲)記載の添加物を各1%加え、以下実施例1と同様の方法で多孔体を得た。焼結体及び得られる多孔体の性質は第2表記載の通りである。本発明の範囲内のNo. 17, 20, 21はα-クリストバライトの生成が抑制され、その結果健全な多孔体を得ることができた。範囲外の試料ではマイク

ロクラックの形成や、焼結体の破壊が起り、そのため健全な多孔体は得られない。

#### 実施例3

水酸化アルミニウムと珪石を $Al_2O_3 : SiO_2$ の比で1:2, 1:1, 3:2, 2:1, 3:1に混合し、添加物として $V_2O_5$ を外割で1~5%の範囲で加えた。これに解こう剤としてポリカルボン酸アンモニウムを外割で1%加え、水分40%のスラリーとした後、いこみ成形で直径30mmの円板を成形した。これを1400℃で1時間焼成した後、15%フッ化水素酸中に8時間浸漬し取出して良く水洗した。焼結体及び得られる多孔体の性質は第3表(後掲)記載の通りである。発明範囲内のNo. 36, 37, 38, 39は電子顕微鏡観察の結果、1μm程度の細孔が均一に認められクラックの発生もなかった。発明の範囲外のNo. 33, 34, 35ではα-クリストバライトが生成したため、健全な組織が得られなかった。

#### 「効果」

以上、本発明によるムライト質多孔体は微細な

多孔組織と比較的大きな抗折強度を有し、各種産業用のフィルター、気泡発生器、バイオリアクターの担体、触媒等に用いて極めて有効である。

試料No.	成分組成	添加物	添加量	焼結体		多孔体	
				μライト	μライト	μライト	μライト
1	28	72	2	35	15	51	120
2	28	72	2	35	15	51	120
3	20	72	2	35	15	51	120
4	28	72	2	35	15	51	120
5	28	72	2	35	15	51	120
6	28	72	2	35	15	51	120
7	28	72	2	35	15	51	120
8	28	72	2	35	15	51	120
9	28	72	2	35	15	51	120
10	28	72	2	35	15	51	120
11	28	72	2	35	15	51	120
12	28	72	2	35	15	51	120
13	28	72	2	35	15	51	120
14	28	72	2	35	15	51	120
15	28	72	2	35	15	51	120
16	28	72	2	35	15	51	120
17	28	72	2	35	15	51	120
18	28	72	2	35	15	51	120
19	28	72	2	35	15	51	120
20	28	72	2	35	15	51	120
21	28	72	2	35	15	51	120
22	28	72	2	35	15	51	120
23	28	72	2	35	15	51	120
24	28	72	2	35	15	51	120
25	28	72	2	35	15	51	120
26	28	72	2	35	15	51	120
27	28	72	2	35	15	51	120
28	28	72	2	35	15	51	120
29	28	72	2	35	15	51	120
30	28	72	2	35	15	51	120
31	28	72	2	35	15	51	120
32	28	72	2	35	15	51	120

表2

試料No.	成分組成	添加物	添加量	焼結体		多孔体	
				μライト	μライト	μライト	μライト
17	100	高純度	—	43	33	63	210
18	100	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	55	40	—	—
19	100	KF	1	50	34	—	—
20	100	HF	1	41	Tr	72	350
21	100	HF	1	48	Tr	60	480
22	100	HF	1	44	30	—	—
23	100	HF	1	46	30	—	—
24	100	HF	1	44	32	—	—
25	100	HF	1	45	32	—	—
26	100	HF	1	37	30	—	—
27	100	HF	1	—	45	—	—
28	100	HF	1	47	31	—	—
29	100	HF	1	56	39	—	—
30	100	HF	1	42	0	68	420
31	100	HF	1	43	27	—	—
32	100	HF	1	51	37	—	—

表3 表

試料 No	固 質 粉 体					電 気 体			多 孔 体		
	水酸化アル ミニウム 重量%	珪 酸 重量%	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・SiO <sub>2</sub> の比	添加物 種類	添加量 重量%	ムライト 重量%	クリスト パライト	アルミナ	空隙率 %	吸水率 %/24	吸水率 %/24
33	70	54	1:2	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1	61	29	10	81	105	外
34	96	37	1:1	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1	78	10	12	72	210	外
35	96	37	1:1	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2	80	10	10	73	200	外
36	96	37	1:1	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5	95	Tr	0	70	305	内
37	110	28	3:2	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1	63	0	21	66	400	内
38	118	23	2:1	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1	61	0	34	64	380	内
39	128	16	3:1	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1	37	0	63	60	430	内